

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-117896

(P2002-117896A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002. 4. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 1 1
4/02		4/02	C 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
// H 0 1 M 2/08		2/08	W

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-306657(P2000-306657)

(22) 出願日 平成12年10月5日 (2000. 10. 5)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 西谷 隆男

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 漆原 完二

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100101823

弁理士 大前 要

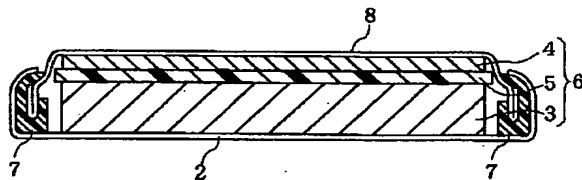
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 扁平形リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リフロー法等によって200℃を超える高温環境下に晒されても電池の内部抵抗が大きく上昇せず、良好な電池特性を維持できる扁平形リチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極3と負極4とをセパレータ5を介して対向させてなる電極体6と、非水電解液と、前記電極体6と非水電解液とを収納する電池外装缶2と、前記電池外装缶2の開口部を封口する電池封口缶8とを有する扁平形リチウム二次電池において、前記正極3として、BET法により測定した比表面積が2.0m²/g以下のリチウム含有金属酸化物を活物質とするものを用いるようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極とをセパレータを介して対向させてなる電極体と、非水電解液と、前記電極体と非水電解液とを収納する電池外装缶と、前記電池外装缶の開口部を封口する電池封口缶とを有する扁平形リチウム二次電池において、

前記正極は、BET法により測定した比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のリチウム含有金属酸化物を活物質とする、ことを特徴とする扁平形リチウム二次電池。

【請求項2】 前記リチウム含有金属酸化物が、スピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物である、請求項1記載の扁平形リチウム二次電池。

【請求項3】 前記非水電解液が、溶媒として少なくともカーボネート系有機溶媒を含むものである、請求項1または2記載の扁平形リチウム二次電池。

【請求項4】 前記電池外装缶と電池封口缶とが、電池外装缶の内側縁部に配置された絶縁ガスケットを介してかしめ固定されており、かつ、前記セパレータと前記絶縁ガスケットとが耐熱樹脂からなり、前記非水電解液が、溶媒として少なくとも高沸点有機溶媒を含むとともに、溶質として LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ からなる群から選択される少なくとも1種のリチウム塩を含むものである、請求項1～3のいずれか1項に記載の扁平形リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、扁平形リチウム二次電池に関し、特にリフロー法等の高温条件下で表面実装を行うことが可能な扁平形リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、扁平形のリチウム二次電池は、携帯電話等の携帯端末のメモリバックアップ用電源として利用されるようになった。この場合、電池は、プリント基板に表面実装される。表面実装の方法としては、生産性の観点から、基板上にハンダ（融点： 186°C 程度）および接続リード端子を取り付けた電池を載置した状態で、部品（端子）温度が 200°C 以上になるように設定したリフロー炉内を通過させる方法（リフロー法）を用いることが望ましい。

【0003】ところで、従来より、リチウム二次電池の負極には、リチウム-アルミニウム合金等が用いられ、正極には、例えば、特開昭63-114064号公報に開示されているようにリチウム含有マンガン複合酸化物等が用いられる。このような電池は、高温下に保存されるとリチウム含有マンガン複合酸化物と電解液とが反応して正極側でガスが発生することが知られており、耐熱温度は 60°C 程度である。

【0004】したがって、従来のリチウム二次電池をリ

フロー炉内の高温環境に晒すと、ガスが激しく発生して、電池の内部抵抗が大きく上昇してしまうため、これまで以上の耐熱性を備え、リフロー法を適用できるリチウム二次電池の開発が強く求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情に鑑みなされたものであり、その目的は、リフロー法等によって 200°C を超える高温環境下に晒されても電池の内部抵抗が大きく上昇せず、良好な電池特性を維持できる扁平形リチウム二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、請求項1に記載の発明は、正極と負極とをセパレータを介して対向させてなる電極体と、非水電解液と、前記電極体と非水電解液とを収納する電池外装缶と、前記電池外装缶の開口部を封口する電池封口缶とを有する扁平形リチウム二次電池において、前記正極は、BET法により測定した比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のリチウム含有金属酸化物を活物質とすることを特徴とする。

【0007】リチウム含有金属酸化物としては、例えば前記特開昭63-114064号公報に開示のリチウム含有マンガン複合酸化物が知られているが、これは、図1に示すように、外形が略球形であって、表面から内部に向かって延びる空隙部1を有する形状をしている。このため、比表面積が大きいものは空隙部が多く、このようなものを用いた電池をリフロー法で表面実装すると、電解液との接触面積が大きく、しかも高温に晒されることになるので多量にガスが発生する。そのため、電池内部の圧力が上昇して電池外装缶や電池封口缶が変形し、その結果として正極および負極との接触不良によって内部抵抗の上昇を引き起こす。これに対して、比表面積が $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるものは、電解液との接触面積が小さいので、多量にガスが発生せず、電池外装缶や電池封口缶の変形が起こらないため、内部抵抗が大きく上昇することはない。よって、リフロー法等を適用したとしても、良好な電池特性を維持した扁平形リチウム二次電池となる。

【0008】ここで、本発明において、BET法とは、窒素吸着によるB. E. T点法をいう。

【0009】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、前記リチウム含有金属酸化物が、スピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物であることを特徴とする。

【0010】リチウム二次電池の正極活物質として従来から用いられているリチウム含有金属酸化物、例えば前記特開昭63-114064号公報に開示のリチウム含有マンガン複合酸化物は、 500°C を超える温度で焼成を行うと、結晶構造を保持できないので、比表面積を $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下にするのは困難である。これに対し

化物は、850℃で焼成を行ってもその結晶構造を維持できるため、比表面積を $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下にすることは容易である。また、スピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物は、比表面積を小さくしても電池容量が大きく低下しないという特徴を有する。よって、正極活物質としてスピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を用いれば、簡便にリフロー対応の扁平型リチウム二次電池を提供できる。また、スピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物は $2.0 \sim 3.2 \text{ V}$ の電圧で使用可能であるため、従来から使用されている電池とは電池電圧で互換性を有する電池を提供できるという利点もある。

【0011】請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の発明において、前記非水電解液が、溶媒として少なくともカーボネート系有機溶媒を含むものであることを特徴とする。

【0012】カーボネート系有機溶媒は、リチウム含有マンガン酸化物と反応して、多量のガス（二酸化炭素）が発生するので、この溶媒を含んだ非水電解液であれば、本発明による改善効果が高い。

【0013】請求項4に記載の発明は、請求項1～3のいずれか1項に記載の発明において、前記電池外装缶と電池封口缶とが、電池外装缶の内側縁部に配置された絶縁ガスケットを介してかしめ固定されており、かつ、前記セパレータと前記絶縁ガスケットとが耐熱樹脂からなり、前記非水電解液が、溶媒として少なくとも高沸点有機溶媒を含むとともに、溶質として LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ からなる群から選択される少なくとも1種のリチウム塩を含むものであることを特徴とする。

【0014】上記のような、セパレータ、絶縁ガスケット、非水電解液を用いれば、リフロー法を適用するのに最適な扁平形リチウム二次電池となる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、扁平形のリチウム二次電池を例として、図面を用いて説明する。図2は、この電池の構成を示す断面図である。

【0016】図2に示すように、この電池は、外觀が扁平形状であって、ステンレス製の電池外装缶（正極缶）2を有しており、この正極缶2内には、スピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物（BET法による比表面積： $0.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）を活物質とする正極3と、リチウム-アルミニウム合金を活物質とする負極4と、両極を離間するポリフェニレンサルファイド不織布からなるセパレータ5とから構成される電極体6が収容されている。なお、上記セパレータ5には、プロピレンカーボネートとジエチレングリコールジメチルエーテルとを体積比で3：7で配合してなる混合溶媒に、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を0.5M（モル／リットル）の割合で溶かしてなる電解液が含浸されている。そして、上記

正極缶2の開口部には、リング形状の絶縁ガスケット7を介して、ステンレスとアルミニウムとからなるクラッド材製の電池封口缶（負極キャップ）8がかしめ固定され、封口されている。

【0017】上記構造のリチウム二次電池を、以下のようにして作製した。

【0018】〔正極の作製〕まず、二酸化マンガンと水酸化リチウムとをモル比で2：1で混合した後、空気中にて850℃で15時間焼成して、比表面積が $0.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるリチウム含有マンガン複合酸化物を得た。つぎに、得られたリチウム含有マンガン複合酸化物と、導電剤としての炭素系導電剤（アセチレンブラック）と、結着剤としてのフッ素樹脂（PVdF）とを、92.1：6.4：1.5の質量比で混合し、混練して、正極合剤を得た。そして、この正極合剤を、 9 ton/cm^2 の圧力により加圧成形して、直径9mmで厚み0.15mmの円板状の正極を作製した。

【0019】〔電池の作製〕ステンレス板とアルミニウム板とを貼り合わせ、内面がアルミニウム板になるようにしたクラッド材製の電池封口缶（負極キャップ）を準備し、内面のアルミニウム板の表面に金属リチウム板を圧着して、直径9mmで厚み0.04mmの円板状の負極を作製した。なお、アルミニウム板表面に圧着した金属リチウム板は、電池封口後に合金化反応が起こるので、負極活物質は、リチウム-アルミニウム合金である。つぎに、この負極上に、ポリフェニレンサルファイド不織布からなるセパレータを載置し、そのセパレータに対して電解液を注液した。その後、その上に、前記正極を載置し、さらにポリフェニレンサルファイド製の絶縁ガスケットを介して、ステンレス製の正極缶を被せか

しめることにより、電池径（直径）12mmで厚み0.6mmのリチウム二次電池を製造した。

【0020】〔その他の事項〕なお、上記実施の形態においては、正極活物質として、比表面積 $0.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるスピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を用いたが、これに限定するものではない。上記以外の正極活物質としては、リチウム含有コバルト複合酸化物、リチウム含有ニッケル複合酸化物等のリチウム含有金属酸化物を用いることができる。また、リチウム含有金属酸化物のマンガン、コバルト、ニッケル等の一部を他の元素で置換した酸化物であってもよい。ただし、これらはBET法により測定した比表面積が $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である必要がある。比表面積が $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、発生するガスによって電池性能の低下を招くからである。なお、比表面積が小さすぎると、電池反応が不十分になるおそれがあるため、比表面積の好適な範囲は、 $0.2 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。なお、比表面積は、焼成温度や焼成時間等を調節することによって所望の値に設定することができる。例えば、焼成温度を高めるかあるいは焼成時間を長くすれば比表面積を小

さくできる。

【0021】また、負極活物質としては、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金等を用いることができる。

【0022】さらに、非水電解液の溶質としては、上記 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ の他に、例えば、熱分解温度が高い、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等が好適に用いられる。これらは単独であるいは2種以上併せて用いてもよい。また、溶媒としては、上記で用いたものの他に、例えば、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のカーボネート系有機溶媒や、トリエチレングリコールジメチルエーテル等の高沸点エーテル系有機溶媒を用いることができる。ここで、本発明において、高沸点とは、沸点が150℃以上をいい、特に200℃以上が好適である。これらは単独であるいは2種以上併せて用いられる。

【0023】また、上記の例では、セバレータや絶縁ガasketの形成材料として、ポリフェニレンサルファイドを用いたが、これに限定するものではない。例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート等の荷重たわみ温度(1.82MPa荷重時、JIS K 7191に準拠)が100℃以上の耐熱樹脂が好適である。なお、ガasketについては、強度を高めるため、チタン酸カリウム繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維、窒化ケイ素繊維、ジルコニア繊維等のセラミックス系繊維や、ガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維を添加してもよい。ここで、セバレータと絶縁ガasketは、互いに同一の耐熱樹脂材料で成形されたものであってもよいし、異なる材料で成形されたものであってもよい。

【0024】本発明は、上記のような絶縁ガasketを用いて封口した電池に限定するものではなく、例えばレーザー溶接等で封口した電池にも適用することができる。

【0025】

【実施例】つぎに、本発明について、実施例および比較例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0026】(実施例1) 実施例1としては、上記発明の実施の形態に示す方法と同様の方法にて作製したリチウム二次電池を用いた。

【0027】(実施例2) 正極活物質として、BET法により測定した比表面積が2.0 m^2/g であるスピネ

ル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を用いた他は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を製造した。

【0028】(実施例3) 正極活物質として、BET法により測定した比表面積が0.2 m^2/g であるスピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を用いた他は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を製造した。

【0029】(比較例1) 正極活物質として、BET法により測定した比表面積が7.6 m^2/g であるスピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を用いた他は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を製造した。

【0030】(比較例2) 正極活物質として、BET法により測定した比表面積が14.7 m^2/g であるスピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を用いた他は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を製造した。

【0031】(比較例3) 正極活物質として、BET法により測定した比表面積が19.7 m^2/g であるスピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を用いた他は、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を製造した。

【0032】このようにして得られたリチウム二次電池について、下記に示す実験1、2、3を行った。

【0033】(実験1) 各リチウム二次電池に用いたスピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物10mgと、プロピレンカーボネート5mgとを混合した後、235℃で5分間加熱して、二酸化炭素発生量を測定した。その結果を、図3に示す。

【0034】(実験2) 各リチウム二次電池を、電池表面温度が最大240℃となるように設定した炉内に投入し、電池全体が200℃以上で約40秒間晒される条件で高温処理を行った。この高温処理を2回行った後、内部抵抗を測定した。その結果を、図4に示す。なお、高温処理前の電池は、全て50～60Ωの範囲内であった。

【0035】(実験3) 各リチウム二次電池について、実験2の高温処理を行わない電池と高温処理を行った電池の放電容量を測定した。測定は、室温(約20℃)にて150kΩの定抵抗放電を行い、電池電圧が2.0Vになるまでの放電容量を求めた。その結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

7		比表面積 (m^2 / g)	高温処理前電池 (mA h)	高温処理後電池 (mA h)
実施例	1	0.4	3.0	2.9
	2	2.0	3.1	2.9
	3	0.2	2.9	2.8
比較例	1	7.6	3.1	1.4
	2	14.7	3.1	0.5

【0037】実験1、2の結果から、内部抵抗の上昇とガス発生との間に相関関係があることが確認できた。また、比表面積が $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるスピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を用いた電池（実施例1～3）は、それよりも大きい比表面積を有するスピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を用いた電池（比較例1～3）に比べ、ガス発生量は少なく、内部抵抗もかなり小さかったことがわかった。具体的には、実施例1～3の各電池は、内部抵抗が 200Ω 以下であったのに対し、比較例1～3の各電池は、 200Ω を超えていた。一般に内部抵抗が 200Ω を超える電池は、実使用に耐えることができない。

【0038】また、実験3の結果から、スピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物の比表面積が小さくなくても、高温処理前の放電容量が大きく減少しないことがわかった。また、比表面積が $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きいスピネル構造を有するリチウム含有マンガン複合酸化物を用いた電池は、高温処理後の放電容量が大きく低下したのに対し、 $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の比表面積のものを用いた電池は、高温処理後の放電容量の低下が極めて小さかったことがわかった。

【0039】以上より、比較例1～3の各電池はリフロー法等の 200°C を超える高温処理に耐えられない電池であるが、実施例1～3の電池はリフロー法等に適用可能な電池であることがわかった。

*【0040】

【発明の効果】本発明は、正極活物質であるリチウム含有金属酸化物の比表面積を規制した点に特徴を有するが、このような本発明によると、リフロー法等の 200°C を超えるような高温環境下で表面実装を行っても特に内部抵抗が大きく上昇せず、良好な電池特性を維持できる扁平形リチウム二次電池を提供できる。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】リチウム含有金属酸化物の粒子形状を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の一例である扁平形リチウム二次電池を模式的に示す断面図である。

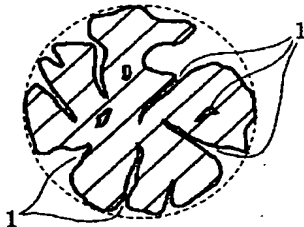
【図3】二酸化炭素発生量と比表面積との関係を示すグラフ図である。

【図4】内部抵抗と比表面積との関係を示すグラフ図である。

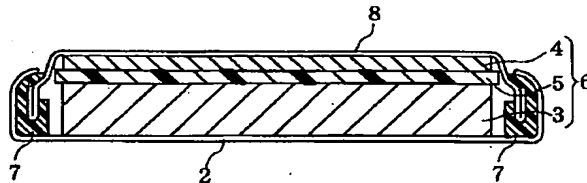
【符号の説明】

- 30 1 空隙部
2 電池外装缶（正極缶）
3 正極
4 負極
5 セパレータ
6 電極体
7 絶縁ガasket
* 8 電池封口缶（負極キャップ）

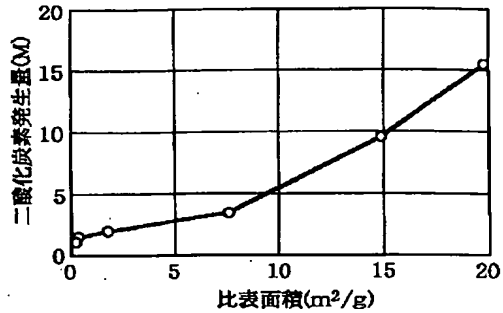
【図1】



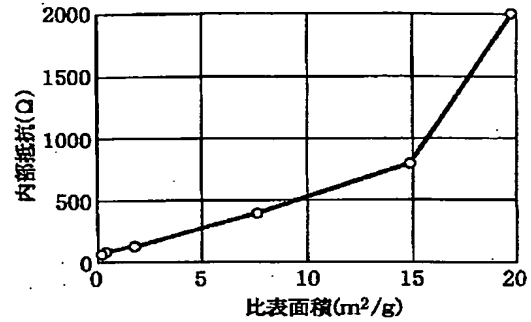
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 章仁
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 藤本 実
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 古橋 利朗
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H011 AA02 CC06 GG02 HH02
5H029 AJ01 AK03 AL12 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ03 DJ02 DJ03
DJ04 DJ17 EJ12 HJ07 HJ14
5H050 AA01 AA05 BA17 CA09 DA18
DA19 FA19 HA07

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-117896

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01M 4/02
H01M 4/58
// H01M 2/08

(21)Application number : 2000-306657

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.2000

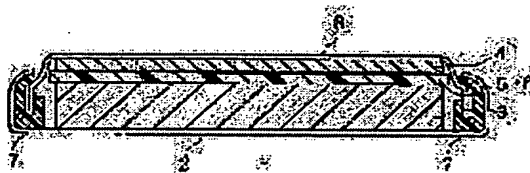
(72)Inventor : NISHITANI TAKAO
URUSHIBARA KANJI
TANAKA AKIHITO
FUJIMOTO MINORU
FURUHASHI TOSHIRO

(54) FLAT LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flat lithium secondary battery which can maintain good battery characteristic, of which the internal resistance of the battery does not increase greatly, even if it is exposed to a high temperature environment, which exceeds 200° C by re-flowing method or the like.

SOLUTION: The flat lithium secondary battery has an electrode 6, which is constituted with a positive pole 3 and a negative pole 4 made to counter through a separator 5, a non-aqueous electrolysis liquid, a battery coating can 2, which contains the above electrode 6 and the non-aqueous electrolysis liquid, and a battery sealing can 8, which seals the opening of the above battery coating can 2. The above positive pole 3 uses a lithium content metal oxide having a specific surface area, which is measured by the BET method, of below 2.0 m²/g, as an active material.



Partial Translation (JP2002-117896)

[0016]

As shown in Fig.2, this battery has a flat shape and comprises a battery coating can 2 (positive electrode can) made of stainless steel, which accommodates an electrode assembly 6. The electrode assembly 6 is constituted with a positive electrode 3 comprising a lithium-containing manganese composite oxide (specific surface area: $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$, measured by the BET method) having a spinel structure as an active material, a negative electrode 4 comprising a lithium-aluminum alloy as an active material, and a separator 5 made of a polyphenylene sulfide nonwoven fabric separating both electrodes. The separator 5 is impregnated with an electrolyte solution which is obtained by dissolving 0.5 M (mol/liter) of $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ in a mixed solvent of propylene carbonate and diethylene glycol dimethyl ether in a volume ratio of 3:7. Then, a battery sealing can (negative electrode cap) 8 is caulked and fixed at an opening of the positive electrode can 2 via a ring-shaped insulating gasket 7, and the battery is thus sealed. The battery sealing can 8 is made of a clad material including stainless steel and aluminum.